

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329720 A**

(43) Date of publication of application: **29.11.94**

(51) Int. Cl **C08F 8/24**

(21) Application number: **05122856**

(22) Date of filing: **25.05.93**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **ITO KOJI
NAKAMURA GENICHI
AMIYA TSUYOSHI**

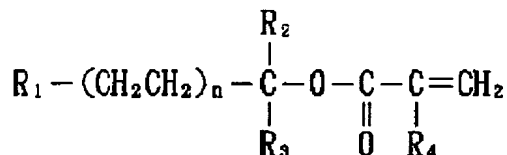
**(54) POLYETHYLENE MACROMONOMER AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce, in a high yield, a new high-purity polyethylene macromonomer which has a terminal (meth)acryloyl group and can be copolymerized with another vinyl monomer to give a comb-type graft polymer suitable as a polymer blend compatibilizer, a surface modifier, etc.

CONSTITUTION: Ethylene is subjected to living polymn. using a 1-6C linear or branched alkylolithium/tert. diamine initiator, reacted with a specific carbonyl compd. or oxidized with oxygen, and reacted with a (meth)acrylic acid halide to give a polyethylene macromonomer of the formula (wherein R_1 is a 1-6C linear or branched satd. hydrocarbon group; R_2 and R_3 are each H or a 1-18C aliph. or arom. hydrocarbon group provided R_1 , R_2 , and R_3 are the same or different from each other; R_4 is H or methyl; and n is an integer of 10-1,000).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



P C T

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号	R 3 9 7, MS - 1 2 9	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 0 9 7 9	国際出願日 (日.月.年)	0 1 . 0 3 . 9 9	優先日 (日.月.年) 2 7 . 0 2 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F8/14、12/08、20/10、290/04、C08L25/06、
C08L31/02、C08F2/48、C09D125/06、C09D131/02、C09J125/06、
C09J131/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F8/14、12/08、20/10、290/04、C08L25/06、
C08L31/02、C08F2/48、C09D125/06、C09D131/02、C09J125/06、
C09J131/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 6-329720, A (花王株式会社), 29. 11月. 1 994 (29. 11. 94), 特許請求の範囲, 第3頁, 第4欄, 第42行-第5頁, 第7欄, 第13行 (ファミリー無し)	1-3, 7, 11-16 4-6, 8-10, 17-34
A	J P, 49-52851, A (日本ゼオン株式会社), 22. 5 月. 1974 (22. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリ ー無し)	1-3
A	J P, 49-51388, A (日本ゼオン株式会社), 18. 5 月. 1974 (18. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリ ー無し)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 99

国際調査報告の発送日

08.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6832



特 許 公 報

正本

昭和47年9月20日

特許庁長官 三宅 伸 夫 殿

1. 発明の名称

ブタジエン樹脂の製法

2. 発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
氏 名 夏 徳 伊 男 (他1名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
名 称 日本ゼオン株式会社
代 表 者 島 村 道 康

4. 送付書類の目録

明 細 書 1 通
願 書 同 本 1 通

5. 前記以外の発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
氏 名 横 井 倫 雄

明 細 書

1. (発明の名称)

ブタジエン樹脂の製法

2. (特許請求の範囲)

ポリブタジエン又はブタジエンと他の共重合性オレフィン系単量体との共重合体であつて、数平均分子量が500乃至20000の範囲であり、(a)重合体鎖のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合から成り、(b)重合体鎖の少なくとも一方の末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ 基、Rは水素あるいはメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2=\text{CHCOS}-$ 基、Rは水素あるいはメチル)を有し且つベンゼン可溶であるものを、有機過酸化物の存在下で硬化することを特徴とするブタジエン樹脂の製法。

3. (発明の詳細な説明)

本発明は、低分子量1,2-ポリブタジエン又はブタジエン共重合体を有機過酸化物によつて硬化

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-52851

⑬公開日 昭49.(1974)5.22

⑭特願昭 47-94324

⑯出願日 昭47.(1972)9.20

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

6847 48
7177 45

250C112
26F11

するブタジエン樹脂の製法に関し、殊に重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を有するブタジエン重合体を用いることを特徴とするものである。

従来からアルカリ金属化合物を用いるアニオン重合については数多くの研究がなされており、数平均分子量500乃至20000の低分子量(場合によつては液状)で重合体鎖のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合から成るブタジエン重合体は既に市販されている。アルカリ金属化合物による重合体は、活性な重合体末端を有する点で、所謂テグラー型触媒による重合体とその性質を異にしており、その反応性を利用していろいろな変性方法が提案されてきた。例えば、炭酸ガスと反応させて重合体の末端にカルボキシル基を導入する方法(特公昭35-542号)やアルキレンオキシドと反応させることによつて末端に水酸基を導入する方法(米国特許3055952号)などがその代表的な例である。又これらのブタジエン重合体を有機過酸化物に依つて硬化することも公

知である。例えば数平均分子量1000~20000、ビニル含量80%以上のブタジエン重合体を過酸化化物で硬化する方法(特公昭44-27469)、カルボキシル基又は酸無水物基を含有する同様の合成ブタジエン重合体を硬化する方法(特公昭45-59182)、同様のブタジエン重合体とアクリル酸エステル/フマル酸エステルブレンドとの混合物を過酸化化物で硬化するポリブタジエン樹脂の製法(特公昭46-52419)等がある。

しかしこれら公知の硬化方法に従って得られた樹脂は、尚硬化が充分といえず、その硬度、耐衝撃性に於いて劣る欠点があった。

本発明は、従つて、硬度及び耐衝撃性の優れた硬化ブタジエン重合体樹脂を得ることを目的としており、更に本発明は常態に於いても容易に硬化する合成されたブタジエン重合体材料を使用することを要旨としている。

本発明の常態に於いても容易に硬化可能で、硬度及び耐衝撃性の優れたブタジエン樹脂を得ることは、ポリブタジエン又はブタジエンと他の共重

合性オレフィン系単量体との共重合体であつて、(a)数平均分子量が500乃至20000の範囲であり、(b)重合体鎖のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合から成り、(c)重合体鎖の少なくとも一方の末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基、Rは水素あるいはメチル)又はアトリロイルオキシあるいはメタアトリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基、Rは水素あるいはメチル)を有し且つベンゼン可溶であるものを、有機過酸化物の存在下で硬化することによつて達成される。本発明方法に従うことにより硬度及び耐衝撃性の優れた硬化物が得られるという理由は明らかでないが、ブタジエン重合体中ラジカル反応性の高い(メタ)アトリロイルオキシ基又は(メタ)アトリロイルオキシ基が重合体鎖末端に存在するため、硬化の際重合体鎖末端が優先的に架橋反応に與与する結果、硬化物の物性が向上するものと推定される。

本発明方法に使用される合成ポリブタジエン又はブタジエン系重合体は、先づ例えば一般にアエ

オン重合に於いて公知であるアルカリ金属又はアルカリ金属の有機化合物を触媒として用い、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの活性アエオン末端を破壊しない公知の極性溶媒を用いて、 $-80\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20\sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で実施される。触媒(開始剤)の使用量は、所望する重合体の分子量によつて適宜選択することができ、単量体のモル数とアルカリ金属の原子数との比によつて決定される。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのいずれをも使用できるが、リチウムまたはナトリウムがより一般に使用される。また、アルカリ金属の有機化合物は一般式 MnR (式中、Rは脂肪族、脂環族または芳香族残基であり、Mはアルカリ金属原子であり、nは1~4の整数である)で表わされるものであつて、有機リチウム化合物または有機ナトリウム化合物が通常使用される。しかし、これらに限定されることなく、例えばリチウムジアルキルアミドのような化合物を使用することもできる。

このポリブタジエン又はブタジエンと他の共重合性オレフィン系単量体との共重合体は、数平均分子量500から20000の範囲のものであり、500未満では硬化物の物性が低下し、一方20000を越えると、重合体は固体乃至半固体であり、作業性が悪く且つ鎖末端官能基の活性効果が低下する。又この重合体鎖中のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合(ビニル結合)から成るもので、1,2-結合量50%未満では硬化物物性の良いものが得られない。ここでブタジエン共重合体とは、重合体鎖中のブタジエン単位部分が50重量%以上共重合されているもので、ブタジエンに共重合される共重合性オレフィン系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等が挙げられる。

本発明方法に於いて用いられる合成ブタジエン重合体は、更に以下のようにして得られる。即ちアエオン重合によつて生成する活性末端を有する重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンス

ルフィドとを先ず反応せしめて、酸素陰イオンまたはイオウ陰イオンの導入された重合体を製造し、次いで、アクリル酸クロリド、メタアクリル酸クロリド又はアクリル酸ブロマイド等と反応させ、重合体末端と酸ハライド基との反応によつて、末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を含有する重合体が生成する。使用されるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブタンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、ステレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如き炭素原子数2〜20個を有する化合物が挙げられるが、特にこれらに制限されることはない。しかし、エピクロヒドリルンやエピブロムヒドリルの如きハロゲン原子を含有するアルキレンオキシドを使用すると重合体の末端が一部しか酸素陰イオンを形成せず、好ましくない。また、アルキレンスルフィドの例としては、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、ブタジエンモノスル

フィドなど、前記アルキレンオキシドに対応する化合物が挙げられる。

生成した重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンスルフィドとの反応並びに(メタ)アクリル酸ハライドとの反応は、重合槽に使用される媒体中で、 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で実施される。

又一方ポリブタジエン或いはコポリマーであつて、他の方法でヒドロキシル基が導入され、少なくとも一つの重合体鎖末端にヒドロキシル基を有するものに、上記のアクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドを、アミン化合物(例えばトリエチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン等)の存在下で反応させることによつても合成される。

しかし予め重合体の末端に酸素陰イオン又はイオウ陰イオンを形成することなくアクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドと反応させる場合は、重合体のほげ含量がテトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、熱ベンゼンに不溶のゲル状重合体に変化する。本発明方法に於いて用いられ

るブタジエン重合体はゲル化しないベンゼン可溶なものでなければならない。

本発明方法に於いて用いられる有機過酸化物としては、代表的なものとして例えばベンゾイルペーオキシド、メチルエチルケトンペーオキシド、ジタミルペーオキシド、ジブチルペーオキシド、クメンヒドロペーオキシド、カプリロイルペーオキシド、ラウロイルペーオキシド、ブチルヒドロペーオキシド等が挙げられる。これらは、重合体に対し0.1乃至10重量%好ましくは1乃至5重量%使用される。

本発明に於いて有機過酸化物の存在下に行なわれる硬化方法は、前記のポリブタジエン又はブタジエンコポリマーに上の有機過酸化物を混合し加熱するものである。更に硬化促進剤を併用すれば常温に於いても硬化することができる。硬化の際通常のポリブタジエン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂などの他の熱硬化性樹脂を混合使用することができる。エチレン系不飽和単量体(例えば、ステレン、 α -メチルステレン、

ビニルトルエン、メチルメタアクリレート、ジビニルベンゼン等)や、可塑剤(ジアルキルフタレート、エチルマリエート等)を希釈剤として混合することもできる。更に有機或いは無機充填剤又は補強剤を混合使用することも可能であり、これらとしては例えばポリエチレン、ポリステレン、木粉、タルク、カオリン、石綿、ガラス補強剤などが挙げられる。

有機過酸化物による硬化の際、硬化促進剤即ち例えばリノレイン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸亜鉛などのカルボン酸金属塩類、例えばジメチルアニリンなどのアミン化合物を併用することができる。

以下実施例によつて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

予め完全に脱気乾燥した後、鹽素を滴した1.4容量ガラス製反応容器にn-ヘキサン540g及びベンゼン60gを入れジリチオソブレンダイマーの0.5モル/8ベンゼン溶液50ccを添加し200にて攪拌しながらジエチレンジリコールジメチルエーテル2ccを添加した。30分后重合反応は完結し末端にリチウム原子を有するブタジエン重合体を与える。散しく攪拌しながらこの系にエチレンオキシドの20重量部、n-ヘキサン溶液10ccを添加しそのまゝ30分室温にて放置した。この系にアクリル酸クロライドの0.5モル/8ベンゼン溶液を室温にて40cc添加し2時間攪拌を続けた。淡黄色の乳濁液を与える。この反応系を大量のメタノールに投入し裏面洗浄後室温にて減圧乾燥した。黄色の液状重合体(I)が得られた。重合体(I)の赤外スペクトルを測定した結果1740 cm^{-1} にエステル結合の $\text{C}=\text{O}$ に基づく強い吸収が観測された。又ミクロ構造は1,4-結合2.6%

開 昭49-52851 (4)

及び1,2-結合7.4%で、 $\eta_{\text{sp}}/\text{C}$ 測定より求めた数平均分子量は4200であつた。尚対比のために官能基のないブタジエンモノマー(重合体(II)、1,4-結合2.4%、1,2-結合7.4%、数平均分子量4100)及び両末端ヒドロキシルポリブタジエン(重合体(III)、1,4-結合2.9%、1,2-結合7.1%、数平均分子量4200)を合成した。

これらの重合体(I)、(II)及び(III)にジグリセロールオキシドを所定量添加し熱プレスにより加熱硬化を試みた。硬化条件及び硬化物の物性試験結果を表2に示す。

表 1

実 験 番 号	本発明	対 比 例	
	1	2	3
重合体の種類	重合体(I)	重合体(II)	重合体(III)
重合体、重量部	100	100	100
ジグリセロールオキシド、重量部	5	5	5
硬化温度(℃)	170	170	170
硬化時間(分)	30	30	30
硬化圧 kg/cm^2	10	10	10
コブレンス率(%)	105	95	91
耐衝撃性*	0.72	0.51	0.25

* ダイナスタット衝撃試験機 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{mm}^2$

実施例 2

実施例1で合成した重合体(I)、(II)及び(III)に、メチルエチルケトンパーオキシド及びナフテン酸コバルトを所定量混合し室温にて硬化を試みた。硬化条件及び硬化物の物性試験結果を表2に示す。

表 2

実 験 番 号	本発明	対 比 例	
	1	2	3
重合体の種類	重合体(I)	重合体(II)	重合体(III)
重合体、重量部	100	100	100
メチルエチルケトンパーオキシド、重量部	1	1	1
ナフテン酸コバルト、重量部	1	1	1
硬化温度	室温	室温	室温
硬化時間(時間)	5	5	5
硬 度 g/mm^2	62	硬化せず	硬化せず

表2の結果から本発明の合成ブタジエン重合体は、室温にても容易に硬化物を与えることが解かる。

特許出願人 日本ゼオン株式会社



特 許 願

正本

昭和47年9月/4日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 発明の名称

新規な重合体の製造方法

2 発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1

氏 名 浅井 裕 海 (他1名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名 称 日本ゼオン株式会社

代表者 島 村 通 康

4 送付書類の目録

明 細 書 1 通

願 書 写 本 1 通

5 前記以外の発明者

住 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1

氏 名 夏 梅 伊 男

明 細 書

1 (発明の名称)

新規な重合体の製造方法

2 (特許請求の範囲)

アルカリ金属又はその有機化合物触媒を用いて共役ジオレフィンもしくはそれとビニル芳香族化合物との混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(i)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドを反応せしめ、更に(ii)アクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドを反応せしめることを特徴とする重合体。末端にアクリロイルオキシ基あるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COS}-$ 基、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法。

3 (発明の詳細な説明)

本発明は、アルカリ金属もしくは有機アルカリ金属化合物を触媒として用い、アニオン重合によつ

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 49-51388

④ 公開日 昭49.(1974) 5. 18

② 特願昭 47-92315

② 出願日 昭47.(1972) 9. 14

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

665J 45
7160 45
7160 45263F116
265H1
265H02

て得られた共役ジオレフィン重合体もしくは共役ジオレフィンとビニル芳香族化合物との共重合体を合成する方法であつて、アクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COS}-$ 基、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法に関する。

従来からアルカリ金属化合物を用いるアニオン重合については数多くの研究がなされており、リチウム化合物によつて得られるポリブタジエン、ポリイソブレン及びブタジエン-スチレン共重合体やナトリウム化合物によつて得られるポリブタジエンなどが既に市販されている。アルカリ金属化合物による重合体は、活性な重合体末端を有する点で、所謂テグラー型触媒による重合体と其の性質を異にしており、その反応性を利用していろいろな変性方法が提案されてきた。例えば、炭酸ガスと反応させて重合体の末端にカルボキシル基を導入する方法(特公昭58-542号)やア

ルキレンオキシドと反応させることによつて末端に水酸基を導入する方法(米国特許3,055,952号)などがその代表的な例である。

本発明の目的は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を含有する実質的にゲルを含まない新規な重合体の製造方法を提供するものであり、この目的は、アルカリ金属又はアルカリ金属の有機化合物を開始剤(触媒)として使用して、共役ジオレフィンあるいはそれとビニル芳香族化合物の混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(1)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドを反応させ、末端活性重合体の活性炭素末端イオンを酸陰イオン又はイオウ陰イオンに変えた後、更に(2)これにアクリル酸ハライドあるいはメタクリル酸ハライドを反応せしめることによつて達成される。ここで使用される活性重合体は、不活性な重合体をアルカリ金属あるいは有機アルカリ金属化合物でメタリ化することによつても得られる。

本発明方法に換えて、アニオン重合によつて得

もできる。

この触媒によつて製造される重合体は、共役ジオレフィンの重合体もしくは共重合体であり、単量体としてブタジエン、イソブレン、1,5-ペンタジエンの如き炭素数4~6個を有する共役ジオレフィン及びスチレン、 α -メチルスチレンの如きビニル置換芳香族化合物が使用される。

共役ジオレフィンを共重合する場合には、単量体の比率を適当に選択すればよく、共役ジオレフィンとビニル置換芳香族化合物とを共重合する場合には、後者の比率が50重量%以下で用いられるのが通常である。また、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよく、共役ジオレフィン単独重合体でもミクロ構造の異なるブロック共重合体とすることができる。このようにして得られる重合体は、例えば分子量500程度の液状重合体から分子量100,000以上の高分子量重合体までを包含するが、末端反応性を利用するためには分子量20,000以下の重合体が好ましい。

特開 昭49-51388(2)

られた活性重合体そのままに、即ち活性重合体の末端に酸陰イオン又はイオウ陰イオンを形成せしめずに直接(メタ)アクリル酸ハライドを反応させると重合体の経ば金量が溶剤(例えばテトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン)に不溶のゲル状重合体に変化する。

本発明において使用される触媒は一般のアニオン重合に用いられている公知のものであつて、アルカリ金属またはアルカリ金属の有機化合物である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのいずれをも使用できるが、リチウムまたはナトリウムがより一般に使用される。また、アルカリ金属の有機化合物は一般式 MOR (式中、 R は脂肪族、脂環族または芳香族残基であり、 M はアルカリ金属原子であり、 O は1~4の整数である)で表わされるものであつて、有機リチウム化合物または有機ナトリウム化合物が通常使用される。しかし、これらに限定されることはなく、例えばリチウムジアルキルアミドのような化合物を使用すること

重合は、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの活性アニオン末端を破壊しない公知の溶剤を用いて、 $-80 \sim 150^{\circ}C$ 、好ましくは $-20 \sim 80^{\circ}C$ の温度範囲で実施される。触媒(開始剤)の使用量は、所望する重合体の分子量によつて適宜選択することができ、単量体のモル数とアルカリ金属の原子数との比によつて決定される。

生成した重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンスルフィドとの反応(1)並びにアクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドとの反応(2)は、重合触媒に使用される媒体中で、 $-80 \sim 150^{\circ}C$ の温度で実施される。

本発明方法の(1)の反応に於いて用いられるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブタンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如き炭素原子数2~20個を有する化合物を挙げられるが、特に

発明方法に従つて(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を、入してもよい。

これらに制限されることはない。しかし、エビクロルヒドリンやエビブROMヒドリンの如きヘログン原子を含有するアルキレンオキシドを使用すると重合体の末端が一部しか酸素陰イオンを形成せず、好ましくない。また、アルキレンスルフィドの例としては、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、ブタジエンモノスルフィドなど、前記アルキレンオキシドに対応する化合物が挙げられる。

これらのアルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドは、重合体活性末端に対し、その一部あるいは全部を酸素又はイオウ陰イオンにするのに必要な量で充分であるが、これらの量が少ない場合には、重合体鎖末端酸素アニオンが残り、(メタ)アクリル酸ヘライドの添加反応でゲル化が起るので、アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドはリビング末端アニオン濃度と同量かそれ以上使用することが好ましい。場合によつては、更に大量に用いアルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドのブロック連鎖をつくり、これに本

本発明方法の他の反応に於いて用いられるアクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドとしては、アクリル酸クロリド、メタアクリル酸クロリド、アクリル酸ブロマイド、メタアクリル酸ブロマイド等が挙げられる。アクリル酸やメタアクリル酸では本発明の目的は達成されない。これらのアクリル酸ヘライド或いはメタアクリル酸ヘライドは、酸素又はイオウ陰イオン活性末端に対し、その一部あるいは全部を反応させるに必要な量で、使用されるが、上記活性末端の濃度(これは、鎖末端酸素アニオンがアルキレンオキシド、アルキレンスルフィドと容易に反応して末端酸素又はイオウアニオンを与えるのは、酸素アニオン濃度に等しい)と同量添加するのが好ましく、それ以上使用することは経済的でない。

このようにして得られた重合体は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)

アクリロイルチオ基を有するため、例えば弾性体、塗料、樹脂改質剤、ワニス、ラッカー、熱硬化性樹脂等広範囲な用途に使用し得るものである。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

予め完全に脱気乾燥した後酸素を満したガラス製反応容器(100cc容量)に、 α -ヘキサシクロ及び1,5-ブタジエン6gを導入し、イソブレン二量体のニリテウム化合物(以下、シリチオイソブレンダイマーと呼ぶ)の0.5モル/8ベンゼン溶液5ccを添加し、50°Cで1時間重合反応を行つた。反応は完結し、炭黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンオキシドの20重量% α -ヘキサシクロ溶液10ccを添加した。ポリマーの両末端の会合の為に系全体は直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モル/8ベンゼン溶液を室温にて6cc添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液とな

る。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量4800であり室温で液状であつた。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトル測定の結果 1740cm^{-1} にエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ に基づく吸収が観測された。この重合体を80°Cで加水分解して求めたケン化価は、217であり、これは予想される理論値の93%に当る。

実施例 2

予め完全に脱気乾燥した後酸素を満したガラス製反応容器(100cc容量)にベンゼン54g及びイソブレン6gを導入し、シリチオイソブレンダイマーの0.5モル/8ベンゼン溶液5ccを添加し、50°Cで1時間重合反応を行つた。反応は完結し、炭黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンスルフィドの20重量% α -ヘキサシクロ溶液15ccを添加した。系全体が直ちにゲル状になる。この系にメタアクリル酸クロリドの0.5モルベン

ゼン溶液を室温にて6cc添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し裏面洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量は5100であり、室温で液状であった。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1690cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 結合に基づく吸収が観測された。この重合体をKOHで加水分解して求めたケン化価は、191であり、これは予想される理論値の87%に当る。

実施例 3

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100cc容量)に α -ヘキサン5.4g、1,3-ブタジエン4.5g及びスチレン1.5gを導入し、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/lベンゼン溶液2ccを添加し、50°Cで15時間重合反応を行つた。反応は完結し橙色の溶液になる。この系にエチレンオキシドの2.0重量%

反応は完結し炭黄色の溶液を与える。室温にてこの系にアクリル酸クロリドの0.5モル/lベンゼン溶液を6cc添加し激しく振とうした。

直ちに反応し、白色のゲルが生成し全体が一塊となり沈殿してくる。このゲル物質は通常の合成ゴムのイオウ加硫物の様であり熱ベンゼン、熱トルエン、熱テトラヒドロフランに不溶である。

特許出願人 日本ゼオン株式会社

特開 昭49-51388(4)

α -ヘキサン溶液0.7ccを添加した。果全体が直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モル/lベンゼン溶液を室温にて4cc添加した。ゲル状物質は徐々に消滅するとともに乳濁し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し裏面洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は室温で液状でありベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。数平均分子量は6950であった。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1740cm^{-1} にエステル結合の $\text{C}=\text{O}$ に基づく吸収が観測された。この重合体をKOHで加水分解して求めたケン化価は149であり、これは予想される理論値の92.5%に当る。

対比例 1

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100cc容量)に、 α -ヘキサン5.4g及び1,3-ブタジエン6gを入れ、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/lベンゼン溶液5ccを添加し50°Cで1時間重合反応を行つた。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329720

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 8 F 8/24識別記号
MGW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-122856

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 伊藤 康志
和歌山市西浜1130

(72) 発明者 中村 元一
和歌山市湊1-1

(72) 発明者 網屋 毅之
和歌山市弘西674-71

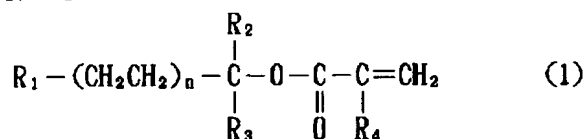
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法

(57) 【要約】

【構成】 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させ、これに所定のカルボニル化合物を反応させ、又は酸素酸化させ、さらに(メタ)アクリル酸ハライドを反応させることにより、次式で表されるポリエチレンマクロモノマーを得る。

【化1】



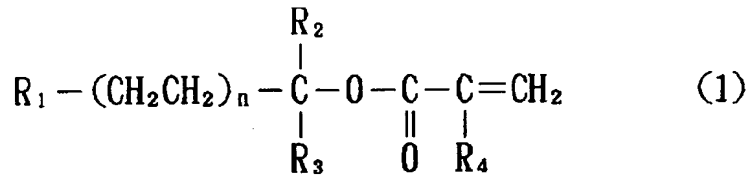
(式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 R_1 ～ R_3 は同一でも異なっても良い。)

【効果】 (メタ)アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得

ることができる。これは他の様々なビニルモノマーと共重合して、ポリマーブレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適な櫛形グラフトポリマーを合成するのに用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)で表される、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマク *



(式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は同一でも異なっても良い。)

【請求項2】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【化2】



(式中、 R_2 及び R_3 は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【請求項3】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、及び

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、(メタ)アクリロイル基、即ちアクリロイル基又はメタクリロイル基を分子末端に有するポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンはコスト的、機械的等の特性に優れ、様々な樹脂製品の原料として最も幅広く用いられている。このようにポリエチレンが成形材料として広く用いられている理由としては、ポリエチレンが化学的に安定であることが挙げられる。

* ロモノマー。

【化1】

※【0003】 しかしながらこの化学的安定性は、成形時および製品の物性に関しては長所であるのに対して、高い機能を必要とされる際に化学的に変性を施そうとする試みに対しては妨げとなっている。この欠点を補い、ポリエチレンに機能性をもたせる方法として、例えば、高圧法により酢酸ビニル、メタクリル酸エステル等の極性モノマーと共重合する方法、或いは既存のポリエチレンに対し、過酸化物の存在下に無水マレイン酸等の極性モノマーをグラフト重合する方法等が知られている。しかしながら、高圧共重合法によっては低密度ポリエチレンの変性体しか得られず、またグラフト重合法ではホモポリマーが副生したり変性量の制御が困難であるなど、構造を自在に制御した変性ポリエチレンを得ることは一般に困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、構造の制御されたグラフトポリマーの製造法として、Milkovichらによって用いられたマクロモノマー法がある(R. Milkovich, ACS Symp. Ser., 166, 41 (1981))。マクロモノマーは末端に重合可能基を持ったポリマー或いはオリゴマーであり、様々なビニルモノマーと共重合することによって、いわゆる櫛形のグラフトポリマーを合成することができる。このグラフトポリマーは高分子材料の表面改質剤、或いは他の高分子との複合化の際の相溶化剤として用いることができる。

【0005】 しかしながら、ポリエチレンマクロモノマーに関する報告は無く、汎用性の高いポリエチレン改質のためのマクロモノマーが必要とされている。

【0006】

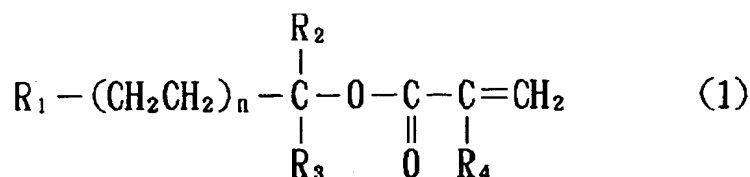
【課題を解決するための手段】 かかる実状において本発明者らは、ポリエチレンマクロモノマーを開発すべく鋭意検討の結果、リビングポリエチレンを特定のカルボニル化合物と反応させ、或いは酸素酸化により合成したポリエチレンアルコキシドに、アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる方法を見出し、表記の新規化合物を得ることに成功したものである。

【0007】 即ち本発明は、以下に示す新規なポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法を提供する。

1. 次式(1)で表される、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマー。

※50 【0008】

【化3】



【0009】(式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 R_1 ～ R_3 は同一でも異なっても良い。)

2. 以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R_2 及び R_3 は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3) (メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0012】3. 以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、及び

3) (メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0013】以下に本発明をさらに詳しく説明する。本発明による、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、アクリロイル基又はメタアクリロイル基の結合する炭素に一つまたは二つの炭化水素置換基を有する。かかる炭化水素置換基としては炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基が含まれる。18より多い炭素数のものを用いることも原理的には可能であるが、原料の入手性、生成するポリエチレンの物性、反応性等を考慮すれば実用的ではない。

【0014】脂肪族炭化水素置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $C_6 \sim C_{10}$ の直鎖または分岐の飽

* 和炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。なお特殊な場合として、二つの置換基が共有結合で結ばれ、

10 (メタ)アクリロイル基と結合する炭素原子を含む炭化水素環が形成されているものも本発明の範囲にある。かかる炭化水素環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0015】芳香族炭化水素置換基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】例えば立体的に嵩高い置換基は反応性を低下させる傾向があり、これらの置換基はポリエチレンマクロモノマーの重合反応性に影響を与える。

20 【0017】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、反対側の末端に炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基を有する。即ちメチル基、エチル基、 n -ブチル基などであり、短鎖分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2, 2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成ポリエチレンの物性に対し、その重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を発現するが、重合度が高い場合は何等影響を及ぼさない。

30 【0018】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、エチレン繰り返し単位として10～1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1.05～5程度である。重合度が概ね300以下の場合には生成ポリエチレンマクロモノマーはワックス様の、それ以上ではプラスチック様の外観および物性を示す。

40 【0019】次に、本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法について説明する。まず第一段階として、炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0020】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶媒が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。

【0021】炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等が用いられる。ここで用いるリチウ

ム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末端に導入されることになる。

【0022】3級ジアミンとしては、二つの窒素間の原子数が2ないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スパルテイン等が挙げられる。

【0023】これらの3級ジアミンは通常、アルキルリチウムに対して0.1～1.0当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が遅く、また有機基導入反応の収率が低くなり、1.0当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多くなる。

【0024】上記のアルキルリチウム化合物および3級ジアミンを含む炭化水素溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、 $1\text{ kg/cm}^2 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ が適当である。 1 kg/cm^2 より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、 100 kg/cm^2 を越える高圧においては重合が速すぎて、反応の制御が困難となる。

【0025】重合は $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で好適に行われる。望ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。反応温度が 0°C より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈澱しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が 100°C を越えるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0026】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1時間から24時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0027】第二段階として、上記方法により生成したリビング末端にカルボニル化合物を反応させる。カルボニル化合物としては特定のアルデヒド、ケトンが用いられ、目的とする末端構造に応じて適宜使い分けられる。アルデヒドを用いる場合は1級又は2級の、ケトンを用いる場合は3級のリチウムアルコキシドが導入されることになる。かかるアルデヒド、ケトンとしては、炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基を有するものが用いられる。

【0028】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物への求核付加反応は α 水素の引き抜き反応と競合するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。カルボニル基に隣接したメチル基を有するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50～70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセトフェノン

等が挙げられる。カルボニル基に隣接した基がメチル基以外でかつ α 水素を有するケトンにおいては引き抜き反応が遅くなるため、有機基の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があってもほぼ定量的に目的の水酸基等含有ポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール等が挙げられる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においては、ほぼ定量的に有機基が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を越える導入率を得ることが可能である。

【0029】カルボニル化合物の量に特に制限はないが、極めて定量的な反応であるから、リビング末端に対し等モル量ないし1.2倍の過剰モル量程度で十分である。過剰のカルボニル化合物の使用は、カニッツアロ反応、アルドール縮合等の副反応を生ずるので好ましくない。

【0030】カルボニル化合物とリビングポリエチレンとの反応は均一系においては室温でもほぼ1分以内に完結する。しかしながら、ポリエチレンの分子量が高く沈澱を生成している場合には、数分～数時間の反応が必要となる。反応温度に特に制限はないが、通常 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で行われる。一般には、重合に用いた温度と同一の温度において行われる。カルボニル化合物の添加方法については特に限定しないが、発熱を伴うことから微量ずつ加えるか、重合に用いられる炭化水素溶媒で希釈してから加えることが望ましい。

【0031】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法においては、第二段階として、上記の如きカルボニル化合物との反応に代えて、リビング末端の酸素酸化を行うことも可能である。具体的には所定の分子量に達したリビングポリエチレンを含む反応器内のエチレンガスを除去した後、酸素を導入することで達成される。反応条件によっては、窒素、アルゴン等の不活性ガスで適当な濃度に希釈された酸素を用いて、反応速度を調節することが望ましい。一般にはこの酸素酸化は、乾燥空気を導入することにより達成される。酸素(混合)ガスの導入速度および圧力は、反応速度が制御できる範囲であれば特に制限されない。過酸化物の生成を防ぐためには、微量ずつ導入することが好ましい。酸素酸化反応を行う際の温度についても特に制限はないが、通常 $-78^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0032】第二段階までで生成したポリエチレンは、

分子末端にリチウムアルコキシドを有しているが、次に第三段階として、上記の方法で得られたポリエチレンの分子末端に（メタ）アクリル酸ハライド即ちアクリル酸又はメタクリル酸を反応させる。加える（メタ）アクリル酸ハライドの量に特に制限はないが、アルコキシド末端に対して1から1.2倍モル当量程度でよい。この反応は、カルボニル化合物とアルキルリチウムとの反応に比べると遅いものの、室温以上でほぼ数分以内に完結する。しかしながら、アルコキシドの分子量が非常に大きくなった場合には、数時間～数日の反応を必要とする。反応温度に特に制限はないが、通常は0℃～100℃、好ましくは20℃～80℃で行われる。一般には前反応で用いた温度と同一か、やや高温で行われる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、（メタ）アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得ることができる。本発明で得られるポリエチレンマクロモノマーは、ほとんど全ての分子末端に一つずつ（メタ）アクリロイル基を有することから、他の様々なビニルモノマーと共重合することにより、櫛形グラフトポリマーを合成することができる。また、このグラフトポリマーは、ポリマーブレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適に用いられる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、*n*-ブチルリチウム（1.6mol/リットル）12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力で導入した。30分重合を行った後、エチレンガス *

*を除去して窒素置換し、そこへベンズアルデヒド2.2mlを滴下した。30℃にて5分間反応させた後、メタクリル酸クロリド2.2mlを滴下した。30℃にて15分間反応させた後、オートクレーブをあげ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した固体を集め、50℃のオーブンで真空中に24時間乾燥し、白色固体を得た。生成物の収量は13.0g、Waters社製の装置を用いたGPC分析（オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正）の結果、生成物の数平均分子量は730であった。

【0035】¹H-NMR分析（Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。）の結果、0.8ppm（トリプレット）に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、2.0ppm（ダブルダブレット）にメタクリロイル基のメチル、5.5および6.2ppmにメタクリロイル基のビニル、5.8ppm（トリプレット）にベンジル位メチン、7.2ppm付近にフェニル基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、末端メタクリロイル基導入率は87%であることがわかった。

【0036】実施例2

実施例1と同様の方法でエチレンの重合を行った後、エチレンガスを除去し、乾燥空気で置換した。30℃にて10分間酸化反応を行った後、メタクリル酸クロリド2.2mlを添加し、15分間反応させた。実施例1と同様に後処理を行い、白色固体12.8gを得た。数平均分子量は670（実施例1と同様のGPC）、末端メタクリロイル基導入率は80%（実施例1と同様の¹H-NMR）であった。